

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. September 2001 (07.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/64796 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 7/12, (DE) FÉRON, Berthold [DE/DE]; Auf dem Kamp 15, 52372 Kreuzau Bergheim (DE).
C09C 1/30 // B32B 27/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/00728 (74) Anwälte: HAUCK, Hans usw.; Mörikestrasse 18, 40474 Düsseldorf (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum:
24. Februar 2001 (24.02.2001) (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AU, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, HR, HU, ID, IL, IN, JP, KP, KR, LT, LV, NO, NZ, PL, RU, SI, SK, TR, UA, US, YU, ZA.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (30) Angaben zur Priorität:
100 09 690.5 29. Februar 2000 (29.02.2000) DE
100 49 452.8 6. Oktober 2000 (06.10.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ALUMINIUM FÉRON GMBH & CO. [DE/DE]; Hammerbenden 1-13, 52355 Düren (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÖLS, Lothar [DE/DE]; Cyriakusstrasse 20, 52355 Düren (DE). HIRT, Klaus [DE/DE]; Richtericher Strasse 140, 52072 Aachen
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LACQUER, A COATING MATERIAL PRODUCED THEREFROM, AND METHOD FOR PRODUCING SAID COATING MATERIAL

A1 (54) Bezeichnung: LACK, HIERAUS HERGESTELLTER SCHICHTWERKSTOFF UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DES SCHICHTWERKSTOFFS

WO 01/64796 (57) Abstract: The invention relates to a lacquer, to a coating material produced therefrom, and to a method for producing said coating material. The lacquer is characterized in that it contains a reduction product comprised of an inorganic oxide, which has a particle size at least in the nano-range, and of a silane. By applying the lacquer to a substrate, a coating material can be obtained which has a particularly high scratch or abrasion resistance.

(57) Zusammenfassung: Es werden ein Lack, ein hieraus hergestellter Schichtwerkstoff und ein Verfahren zur Herstellung des Schichtwerkstoffs beschrieben. Der Lack zeichnet sich dadurch aus, daß er ein Reaktionsprodukt aus einem anorganischen Oxid mit einer Teilchengröße mindestens im Nanobereich und einem Silan enthält. Durch Aufbringen des Lacks auf ein Substrat läßt sich ein Schichtwerkstoff mit besonders hoher Kratz- bzw. Abriebfestigkeit erhalten.

10/524472
DT01 Rec'd PCT/PTC 11 FEB 2005

5

10 **Lack, hieraus hergestellter Schichtwerkstoff und Verfahren
zur Herstellung des Schichtwerkstoffs**

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Lack, einen hier-
aus hergestellten Schichtwerkstoff und ein Verfahren zur
15 Herstellung des Schichtwerkstoffs.

Derartige Lacke lassen sich auf Substrate, beispielsweise
Kunststoff, Holz, aufbringen, um Schichtwerkstoffe herzu-
stellen. Solche Schichtwerkstoffe sollen eine möglichst
20 hohe Kratzfestigkeit bzw. Abriebfestigkeit aufweisen. Hier-
zu ist es bekannt, die Lacke entsprechend zu modifizieren,
beispielsweise ein anorganisches Netzwerk in diese einzu-
bauen.

25 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Lack zur
Verfügung zu stellen, mit dem sich Schichtwerkstoffe auf
einfache Weise mit einer besonders hohen Kratzfestigkeit
bzw. Abriebfestigkeit herstellen lassen.

30 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen Lack nach
Patentanspruch 1 gelöst.

Der erfindungsgemäß ausgebildete Lack zeichnet sich somit
dadurch aus, daß er ein Reaktionsprodukt aus einem anorga-
35 nischen Oxid mit einer Teilchengröße mindestens im Nanobe-

reich und einem Silan enthält, wobei dieses Reaktionsprodukt einen organischen Rest R' aufweist, der keiner Polymerisations-, Polyadditions- oder Polykondensationsreaktion zugänglich ist. Als bevorzugtes Silan wird erfindungsgemäß
5 Propyltriethoxysilan verwendet. Ein weiteres geeignetes Silan ist Propylmethoxysilan.

Zur Modifikation von derartigen Lacken (Kunstharzen) ist bereits vorgeschlagen worden, amorphe Kieselsäuren mit
10 bereits vorhandenen Netzwerken zu verwenden, deren Teilchengröße im Nanometerbereich liegt. Auf der Oberfläche dieser Teilchen befinden sich Siloxan und Silanolgruppen, die einer chemischen Reaktion zugänglich sind. Mit verschiedenen Silanen und Silazanen läßt sich die Oberfläche
15 der Nanoteilchen durch eine Reaktion chemisch modifizieren. Beispielsweise läßt sich durch eine Reaktion der Silanolgruppen mit organofunktionellen Silanen eine Oberflächenmodifizierung der Nanoteilchen erreichen. Die Bifunktionalität der organofunktionellen Silane erlaubt sowohl eine
20 Reaktion mit organischen Materialien als auch eine Reaktion mit anorganischen Materialien und ruft somit eine Organophilierung der Teilchen hervor. Während die Alkoxygruppe unter Alkoholabspaltung eine Bindung zur Kieselsäurenoberfläche eingeht, ist die Doppelbindung beispielsweise des
25 Vinyltriethoxysilans einer radikalischen Polymerisation zugänglich und wird durch Strahlenhärtung oder thermische Umsetzung in Verbindung mit geeigneten Initiatoren in ein resultierendes Netzwerk von Polyacrylaten derart eingebaut, daß verbesserte Oberflächeneigenschaften, beispielsweise in
30 Hinsicht auf Kratzfestigkeit, erzielt werden.

Zeigen Verbundmaterialien, deren oberste Schicht aus einem radikalisch polymerisierten Acrylatsystem besteht, Kratzfestigkeiten nach DIN 53799, Abschnitt 4.15, die weit unterhalb 1N liegen, können nach diesem Verfahren Kratzfestig-
35

keitswerte erreicht werden, die je nach Verbundwerkstoff den zehnfachen Wert erreichen.

5 Weitere Versuche haben nun gezeigt, daß überraschenderweise eine Einbindung des organophilen Teils des Silanmoleküls in ein organisches Netzwerk nicht erfolgen muß, um verbesserte Oberflächeneigenschaften zu erzielen. Diese Erkenntnis wird erfindungsgemäß genutzt, indem ein Lack konzipiert wird, bei dem das anorganische Oxid an eine Verbindung der Formel
10 $(\text{MeO})_x\text{MeR}'$ gebunden ist, worin R' einen organischen Rest darstellt, der keiner Polymerisations-, Polyadditions- oder Polykondensationsreaktion zugänglich ist. Damit ist sichergestellt, daß keine chemische Einbindung dieses organischen Restes in das Basiskunstharz des Lackes beim Aushärten desselben erfolgt. Vielmehr liegt eine rein physikalische Mischung zwischen dem Lack und den Partikeln aus dem
15 anorganischen Oxid vor.

Setzt man beispielsweise die auf der Oberfläche einer nanodispersen Kieselsäure vorhandenen OH-Gruppen mit Propyltriethoxysilan um und formuliert eine Beschichtungsmasse (Lack) bestehend aus diesem Umsatzprodukt und einem radikalisch härtenden Acrylat, so resultieren nach radikalischer Härtung dieses anteilmäßig optimierten Gemisches, welches
25 zur Erstellung eines Schichtwerkstoffes vorher auf ein Trägermaterial aufgebracht wurde, Schichtwerkstoffe, die im Vergleich zu nicht mit silanmodifizierten nanodispersen Kieselsäuren versetzten radikalisch härtenden Acrylaten eine mehrfach verbesserte Kratzfestigkeit aufweisen.

30 Es ist also zur Erzielung verbesserter Oberflächeneigenschaften erfindungsgemäß gerade nicht vorgesehen, daß die organophilen Reste des umgesetzten Silans chemisch in die Kunstharzmatrix der Beschichtungsmasse eingebaut werden.
35 Basis der Erfindung ist, daß über den Stand der Technik

hinaus, welcher über eine chemische Einbindung des organophil-
philen Silanrestes in die Kunstharzmatrix verbesserte Ober-
flächeneigenschaften erzielt, erfindungsgemäß eine chemi-
sche Einbindung nicht notwendig ist. Insbesondere ist er-
findungsgemäß das Vorhandensein einer einer radikalischen
5 Härting zugänglichen Doppelbindung beim Rest R' zur Erzie-
lung verbesserter Oberflächeneigenschaften nicht erforder-
lich. Der organophile Rest des Silans kann beliebiger Natur
sein.

10 Derartige Beschichtungsmassen können nach den üblichen Ver-
fahren modifiziert werden. Es können geeignete Kieselsäu-
ren, deren Partikelgrößen mindestens im Nanometerbereich
liegen, zur Umsetzung herangezogen werden. Die Beschich-
15 tungsgemische können zwecks Mattierung mit weiteren Kiesel-
säuren modifiziert werden oder mit Farbstoffen zur Erzie-
lung farblicher Effekte eingefärbt werden. Zusatzmittel zur
Verlaufsverbesserung können ebenso zugesetzt werden wie be-
kannte Zusatzstoffe zur Erhöhung der Abriebfestigkeit.

20 Je nach Auswahl der Harzmatrix können diese mit verbesser-
ten Oberflächeneigenschaften versehenen Beschichtungen di-
rekt auf Substrate zur Erzielung von Schichtwerkstoffen
aufgetragen werden. Die Harzmatrix kann beispielsweise
25 durch die bekannten Polymerisationsreaktionen nach dem Auf-
tragen der Beschichtungsmasse erstellt oder modifiziert
werden. Auch können Schichtwerkstoffe erstellt werden, wel-
che über einen Mehrschichtaufbau unterschiedlicher Be-
schichtungsmassen zusätzliche Eigenschaftsbilder, bei-
30 spielsweise hinsichtlich eines dekorativen Charakters durch
Mehrfarbenaufbau, hinsichtlich möglicher verbesserungswür-
diger Bewitterungseigenschaften oder Chemikalienbeständig-
keiten, und weitere denkbare Eigenschaften zeigen. Auch die
eingesetzten Substrate können nach Belieben einschichtig
35 oder mehrschichtig sein. Die Beschichtungsmassen können so-

wohl einseitig oder beidseitig auf die gewählten Substrate aufgebracht werden.

Die aufgetragenen Schichten können, je nach Harzzusammensetzung, sowohl radikalisch oder ionisch als auch über Kondensationsreaktionen oder über Additionsreaktionen gehärtet werden. Darüber hinaus können Schichtwerkstoffe, die wie beschrieben hergestellt werden, ebenso durch eine Hybridhärtung, also beispielsweise einer Kombination aus radikalischer Härtung und thermischer Härtung oder über eine Kombination aus radikalischer Härtung und Härtung über Additionsreaktionen usw., hergestellt werden. Die Aushärtung bezieht sich immer nur auf das Basisharz. Eine chemische Reaktion der zur Modifikation verwendeten Teilchen mit dem Basisharz erfolgt nicht.

Anstelle der nanodispersen Kielsäure können auch andere Oxide, wie beispielsweise Zirkonoxide, Einsatz finden. Ebenso beschränkt sich das beschriebene Verfahren nicht auf den Einsatz von Nanopartikeln aus Siliciumoxid oder anderen Oxiden, welche über ein oder mehrere Sauerstoffatome kovalent an einem Siliciumatom des Silans gebunden sind, sondern auch hier kann anstelle des Si-Atoms ein anderes Element, beispielsweise Aluminium oder Zirkonium, Einsatz finden.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen im einzelnen erläutert.

Beispiel 1

In einem entsprechenden Gefäß werden 28,06 kg Sartomer 494 (Acrylharz, Firm Cray Valley) und 0,048 kg 4-Hydroxianisol vermischt und auf 60-70 °C erwärmt. Zu dieser Vorlage gibt man eine Lösung von 0,15 kg Maleinsäureanhydrid (Katalysator) und 0,0536 kg Natriumdodecylsulfat (Tensid) in 1,073

kg Wasser und innerhalb von 30 Minuten 3,725 kg Propyltriethoxysilan (PTEOS). Anschließend dosiert man im angegebenen Temperaturbereich unter intensivem Rühren 8,965 kg Aerosil 200 (SiO_2) innerhalb einer Stunde. Man rührt noch
5 drei Stunden weiter. Anschließend wird der Ansatz schnell auf Raumtemperatur heruntergekühlt, der Lack mit Ethylacetat verdünnt und 3 % Photoinitiator (Darocure 1173 der Ciba Spezialitätenchemie) hinzugefügt. Auf diese Weise wird eine Komponente A hergestellt.

10

Eine PVC-Platte von 3 mm Dicke wird mit der Komponente A beschichtet, und die Beschichtung wird einer radikalischen Polymerisation mittels UV-Strahlung unterworfen. Eine zweite PVC-Platte wird nur mit Sartomer 494 beschichtet und
15 analog mit dem Photoinitiator versehen. Das Auftragsgewicht wird der Beschichtung der ersten Platte angeglichen. Beide Beschichtungsstärken betragen 25 μm . Die Beschichtung der zweiten Platte wird ebenfalls einer radikalischen Polymerisation mittels UV-Strahlung unterzogen.

20

Beide Platten mit polymerisierten Beschichtungen werden einem Kratztest nach EN 438.2 unterworfen. Während die Kratzfestigkeit bei der zweiten PVC-Platte (Harz Sartomer 494) bei etwa 1,2 N liegt, hat die Beschichtung der ersten
25 Platte (Komponente A) eine Kratzfestigkeit von 2,5 N. Hieraus resultiert, daß nach Aushärten des erfindungsgemäß ausgebildeten Lacks eine wesentlich bessere Kratzfestigkeit resultiert als nach Aushärten eines herkömmlichen Lacks.

30

Beispiel 2

Ein Aluminiumhartband der Stärke 100 μm wird mit einem Lack auf der Basis Desmodur A 450 (OH-Komponente, Bayer AG), gemischt mit der äquivalenten Menge einer Isocyanatkomponente
35 (Desmophen N75, Bayer AG), derart beschichtet, daß ein Auf-

tragsgewicht von 20 g/m² resultiert. Die in der Beschichtung vorhandenen Lösungsmittel werden so lange einer Trocknung bei 120 °C unterworfen, bis alle Lösungsmittel verdunstet sind.

5

In einem weiteren Versuch werden in Komponente A aus Beispiel 1 das radikalisch vernetzende Sartomer 494 durch ein OH-funktionelles Acrylharz ersetzt und der Photoinitiator entfernt. Ferner werden die Ethoxygruppen des PTEOS durch Methoxygruppen ersetzt. Auf diese Weise wird eine Komponente B erhalten. Die Komponente B wird zusätzlich mit 25 % Desmophen A 450 und äquivalenter Menge Desmodur N 75 versetzt, mit Ethylacetat verdünnt und ebenfalls auf ein Aluminiumband aufgetragen, wonach die Lösungsmittel verdunstet werden.

15

Beide beschichtete Aluminiumfolien werden nach einer Reaktionszeit von 6 Tagen mit einem Rückseitenprimer versehen und gegen phenolharzgetränkte Papiere unter 90 hPa Druck bei einer Temperatur von 145 °C über eine Dauer von 15 Minuten verpreßt. Die hieraus resultierenden beiden Schichtwerkstoffe werden dem Kratztest nach EN 438.2 unterworfen. Während die Schicht ohne Komponente B eine Kratzfestigkeit von 0,3 N aufwies, hatte die mit der Komponente B versehene Schicht eine Kratzfestigkeit von 2 N. Damit wurden die Ergebnisse von Beispiel 1 auch bei einem durch eine Additionsreaktion aushärtenden Basiskunstharzsystem bestätigt.

20

25

Beispiel 3

30

Ein mit einem Epoxi-Melaminharzsystem (Auftragsgewicht ca. 5 g/m²) beschichtetes Aluminiumhartband wird auf der bereits lackierten Seite mit einem Überlack folgender Zusammensetzung versehen: Komponente A 59,7 g, Ethylacetat 50,85 g, Epikote 1001 16,95 g, Maprenal MF 980 16,95 g, Säure-

35

katalysator 0,2 g, Syloid ED 50 3,5 g/m².

Anstelle eines Photoinitiators werden 0,1 g eines thermischen Initiators (V65 der Firma Wako) dem Ansatz zugesetzt.

5 Der Lack wird 45 s bei 250 °C ausgehärtet. Die Rückseite einer Alufolie wird mit einem Primer zur Verpressung gegen phenolharzgetränkte Kernpapiere versehen, und der Schichtwerkstoff nach dem in Beispiel 2 beschriebenen Verfahren
10 erstellt. Die lackierten Aluminiumoberflächen werden hinsichtlich der Kratzfestigkeit nach EN 438.2 überprüft. Während das Ausgangsmaterial einen Wert von 0,2 N aufwies, konnte der Wert des mit PTEOS und Kieselsäure modifizierten Lacks auf 2 N gesteigert werden.

15 Vergleichbare Ergebnisse werden auch erzielt, wenn die in der Formulierung befindlichen Lösungsmittel bei gelinder Temperatur entfernt werden, der thermische Initiator durch einen Photoinitiator ersetzt und die Beschichtung durch UV-Strahlung vernetzt wird. Somit sind sowohl die thermische
20 Härtung als auch die Härtung durch UV-Strahlung und Kombinationen daraus für die Erfindung anwendbar.

25

30

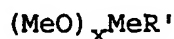
35

5

10

Patentansprüche

1. Lack, der mindestens ein Kunstharz und ein Reaktions-
produkt enthält, bei dem ein anorganisches Oxid in
einer Teilchengröße mindestens im Nanometerbereich
über mindestens eine kovalente Bindung an eine Ver-
bindung der Formel



20

gebunden ist, worin

Me für Si, Al oder Zr steht,

x 0-3 bedeutet,

25

R' einen beliebigen organischen Rest darstellt, der
keiner Polymerisations-, Polyadditions- oder Polykon-
densationsreaktion zugänglich ist, und

30

die freien Valenzen von Me an ein weiteres Sauerstoff-
atom oder eine Alkoxygruppe gebunden sind.

35

2. Lack nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das
anorganische Oxid Siliciumdioxid, Zirkonoxid oder Alu-
miniumoxid ist.

3. Lack nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Kunstharz keine reaktiven Gruppen enthält.
- 5 4. Lack nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Kunstharz radikalisch oder ionisch oder über Kondensationsreaktionen, Additionsreaktionen oder über Kombinationen hiervon aushärtbar ist.
- 10 5. Schichtwerkstoff bestehend aus einem Substrat und mindestens einer Schicht, hergestellt aus einem Lack nach einem der vorangehenden Ansprüche.
- 15 6. Schichtwerkstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Auftragungsgewicht des Lackes 5-100 g/m² beträgt.
- 20 7. Schichtwerkstoff nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß er als Mehrschichtsystem ausgebildet ist.
- 25 8. Verfahren zur Herstellung des Schichtwerkstoffs nach einem der Ansprüche 5 bis 7 mit den folgenden Schritten:

Bereitstellen eines flüssigen Kunstharzes, eines anorganischen Oxides mit einer Teilchengröße mindestens im Nanobereich und eines Silanes,

30 Vermischen der Bestandteile unter Erhitzen und säurekatalytischer Behandlung zur Herstellung eines modifizierten Kunstharzes,

35 Auftragen des modifizierten Kunstharzes auf ein Sub-

strat und

Aushärten des modifizierten Kunstharzes auf bekannte Weise.

5

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein Kunstharz gemäß Anspruch 4 verwendet und durch Strahlungshärtung, thermische Härtung oder Kombinationen hiervon ausgehärtet wird.

10

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein Kunstharz gemäß Anspruch 3 verwendet und durch Trocknung ausgehärtet wird.

15

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Silan Propyltriethoxysilan verwendet wird.

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 01/00728

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D7/12 C09C1/30 //B32B27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C09C C08K B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 44 19 234 A (WACKER CHEMIE GMBH) 7 December 1995 (1995-12-07) page 3, line 34-45 page 4, line 1-9 page 7, line 24,25	1-4
X	EP 0 475 132 A (IDEMITSU KOSAN CO) 18 March 1992 (1992-03-18) abstract column 6, line 35-40 column 7, line 14-24	1,2
X	DE 44 02 370 A (DEGUSSA) 3 August 1995 (1995-08-03) abstract page 6, line 1,2	1,2
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 July 2001

Date of mailing of the international search report

12/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Girard, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 01/00728

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 4 822 828 A (SWOFFORD HOWARD W) 18 April 1989 (1989-04-18) abstract</p> <p>-----</p>	5,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 01/00728

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4419234 A	07-12-1995	AT 169948 T	15-09-1998
		AU 669647 B	13-06-1996
		AU 2037595 A	04-01-1996
		BR 9502619 A	02-01-1996
		CA 2149821 A	02-12-1995
		CN 1121044 A, B	24-04-1996
		DE 59503235 D	24-09-1998
		EP 0686676 A	13-12-1995
		ES 2121261 T	16-11-1998
		FI 952622 A	02-12-1995
		JP 2918092 B	12-07-1999
		JP 7330324 A	19-12-1995
		NO 952158 A	04-12-1995
		RU 2137712 C	20-09-1999
		US 5686054 A	11-11-1997
		US 5851715 A	22-12-1998
EP 0475132 A	18-03-1992	JP 2646150 B	25-08-1997
		JP 4108606 A	09-04-1992
		CA 2049897 A	28-02-1992
		DE 69129570 D	16-07-1998
		DE 69129570 T	15-10-1998
		US 5651921 A	29-07-1997
DE 4402370 A	03-08-1995	AT 138964 T	15-06-1996
		DE 59400334 D	11-07-1996
		EP 0672731 A	20-09-1995
		JP 2763504 B	11-06-1998
		JP 7232912 A	05-09-1995
		US 5665156 A	09-09-1997
US 4822828 A	18-04-1989	US 5711797 A	27-01-1998
		CA 1314647 A	16-03-1993
		DE 3871730 A	09-07-1992
		DE 3871730 T	21-01-1993
		DE 317858 T	16-11-1989
		DK 650788 A	24-05-1989
		EP 0317858 A	31-05-1989
		JP 7068705 A	14-03-1995
		JP 1188509 A	27-07-1989
		KR 9301353 B	27-02-1993
		NO 885203 A	24-05-1989
		SE 8804218 A	22-11-1988

PCT/DE 01/00728

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/00728

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 4 822 828 A (SWOFFORD HOWARD W)</p> <p>18. April 1989 (1989-04-18)</p> <p>Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	5,8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/00728

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4419234 A	07-12-1995	AT 169948 T	15-09-1998
		AU 669647 B	13-06-1996
		AU 2037595 A	04-01-1996
		BR 9502619 A	02-01-1996
		CA 2149821 A	02-12-1995
		CN 1121044 A, B	24-04-1996
		DE 59503235 D	24-09-1998
		EP 0686676 A	13-12-1995
		ES 2121261 T	16-11-1998
		FI 952622 A	02-12-1995
		JP 2918092 B	12-07-1999
		JP 7330324 A	19-12-1995
		NO 952158 A	04-12-1995
		RU 2137712 C	20-09-1999
		US 5686054 A	11-11-1997
		US 5851715 A	22-12-1998
EP 0475132 A	18-03-1992	JP 2646150 B	25-08-1997
		JP 4108606 A	09-04-1992
		CA 2049897 A	28-02-1992
		DE 69129570 D	16-07-1998
		DE 69129570 T	15-10-1998
		US 5651921 A	29-07-1997
DE 4402370 A	03-08-1995	AT 138964 T	15-06-1996
		DE 59400334 D	11-07-1996
		EP 0672731 A	20-09-1995
		JP 2763504 B	11-06-1998
		JP 7232912 A	05-09-1995
		US 5665156 A	09-09-1997
		US 5711797 A	27-01-1998
US 4822828 A	18-04-1989	CA 1314647 A	16-03-1993
		DE 3871730 A	09-07-1992
		DE 3871730 T	21-01-1993
		DE 317858 T	16-11-1989
		DK 650788 A	24-05-1989
		EP 0317858 A	31-05-1989
		JP 7068705 A	14-03-1995
		JP 1188509 A	27-07-1989
		KR 9301353 B	27-02-1993
		NO 885203 A	24-05-1989
		SE 8804218 A	22-11-1988